

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-064870

(43)Date of publication of application : 08.03.1996

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

H01S 3/18

(21)Application number : 06-202477

(71)Applicant : ROHM CO LTD

(22)Date of filing : 26.08.1994

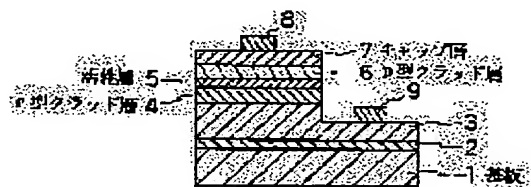
(72)Inventor : SHAKUDA YUKIO

(54) SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a semiconductor light emitting element that can widely change the light emitting wavelength despite the crystal mixing ratio of In.

CONSTITUTION: A semiconductor light emitting element comprises a gallium nitride compound semiconductor layer having at least an n-type layer 4 and a p-type layer 6 and a light emitting layer 5 laminated on a substrate. At least part of nitrogen of the semiconductor of the light emitting layer is substituted for phosphorus and/or arsenic.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3458007

[Date of registration]

01.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 6 4 8 7 0

(43) 公開日 平成8年(1996)3月8日

(51) Int. Cl.⁶

H 0 1 L 33/00

H 0 1 S 3/18

識別記号

C

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7

O L

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-202477

(22) 出願日 平成6年(1994)8月26日

(71) 出願人 000116024

ローム株式会社

京都府京都市右京区西院溝崎町21番地

(72) 発明者 尺田 幸男

京都市右京区西院溝崎町21番地 ローム株式会社内

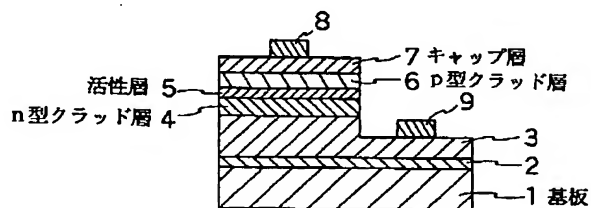
(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外2名)

(54) 【発明の名称】 半導体発光素子

(57) 【要約】

【目的】 Inの混晶比にかかわらず発光波長の変化の幅が広い半導体発光素子を提供することを目的とする。

【構成】 基板上に少なくともn型層4およびp型層6を含み発光層5を有するチッ化ガリウム系化合物半導体層が積層されてなる半導体発光素子であって、前記少なくとも発光層のチッ化ガリウム系化合物半導体のチッ素の一部がリンおよび/またはヒ素と置換されている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に少なくとも n 型層および p 型層を含み発光部を有するチツ化ガリウム系化合物半導体層が積層されてなる半導体発光素子であって、前記少なくとも発光部のチツ化ガリウム系化合物半導体のチツ素の一部がリンおよび／またはヒ素と置換した化合物半導体である半導体発光素子。

【請求項 2】 前記基板上に積層されたチツ化ガリウム系化合物半導体層が n 型および p 型の両クラッド層と、該両クラッド層のあいだに挟まれ該両クラッド層の材料よりバンドギャップエネルギーが小さい材料からなる活性層とを有し、該活性層はチツ化ガリウム系化合物半導体のチツ素の一部がリンおよび／またはヒ素と置換した化合物半導体である請求項 1 記載の半導体発光素子。

【請求項 3】 前記活性層が、チツ化ガリウム系化合物半導体のガリウムの一部が In と置換した化合物半導体である請求項 2 記載の半導体発光素子。

【請求項 4】 前記活性層に Mg、Zn、Cd、Be、Ca、Mn、Si、Se、S、Ge および Te よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種のドーパントがドーピングされてなる請求項 2 または 3 記載の半導体発光素子。

【請求項 5】 前記活性層に n 型ドーパントと p 型ドーパントとが同量添加されてなる請求項 4 記載の半導体発光素子。

【請求項 6】 前記基板上に積層されたチツ化ガリウム系化合物半導体層が n 型層および p 型層の接合層を有し、該 n 型層および／または p 型層はチツ化ガリウム系化合物半導体のチツ素の一部がリンおよび／またはヒ素と置換した化合物半導体である請求項 1 記載の半導体発光素子。

【請求項 7】 前記 n 型層および p 型層チツ化ガリウム系化合物半導体のガリウムの一部がインジウムと置換した化合物半導体である請求項 6 記載の半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体発光素子に関する。さらに詳しくは、青色発光に好適なチツ化ガリウム系化合物半導体を用いた半導体発光素子に関する。

【0002】 ここにチツ化ガリウム系化合物半導体とは、III 族元素の Ga と V 族元素の N との化合物または III 族元素の Ga の一部が Al、In など他の III 族元素と置換したものおよび／または V 族元素の N の一部が P、As など他の V 族元素と置換した化合物からなる半導体という。

【0003】 また、半導体発光素子とは、pn 接合または pin などダブルヘテロ接合を有する発光ダイオード（以下、LED という）、スーパーミネセントダイオード（SLD）または半導体レーザダイオード（LD）などの光を発生する半導体素子という。

【0004】

【従来の技術】 従来青色の LED は赤色や緑色に比べて輝度が小さく実用化に難点があったが、近年チツ化ガリウム系化合物半導体を用い、Mg をドーパントした低抵抗の p 型半導体層がえられたことにより、輝度が向上し脚光をあびている。

【0005】 従来のチツ化ガリウム系化合物半導体を用いた LED は図 4 に示されるような構造になっている。

【0006】 図 4 において、サファイア (Al_2O_3 単結晶) 基板 21 上に Si などを用いたドーピングした n 型の GaN などからなる低温バッファ層 22、同じく n 型の GaN などからなる高温バッファ層 23、n 型の $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$) などからなるダブルヘテロ接合形成のための n 型クラッド層 24、ノンドープの $Ga_{1-y}In_yN$ ($0 < y < 1$) などからなる活性層 25、Mg などを用いたドーピングした p 型 $Al_xGa_{1-x}N$ などからなる p 型クラッド層 26、p 型 GaN などからなるキャップ層 27 が有機金属化合物気相成長法（以下、MOCVD 法という）により順次積層され、n 型クラッド層 24 と、活性層 25 と p 型クラッド層 26 とでダブルヘテロ接合が形成されている。この積層された半導体層の一部がエッチングにより除去されて露出した n 型クラッド層 24 または高温バッファ層 23 および積層された半導体層の表層であるキャップ層 27 にそれぞれ n 側電極 29 および p 側電極 28 が設けられることにより LED が形成されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従来のチツ化ガリウム系化合物半導体を用いた半導体発光素子では、前述のようにクラッド層 4、6 に Si または Mg などを用いたドーピングした $Al_xGa_{1-x}N$ 層を、活性層 25 にノンドープの $Ga_{1-y}In_yN$ 層などを用いて活性層 25 のバンドギャップエネルギーをクラッド層 24、26 のバンドギャップエネルギーより小さくして光の閉じ込め効果を利用している。この活性層 25 に In を添加することにより、バンドギャップエネルギーを小さくすることができるとともに、発光波長は $Ga_{1-y}In_yN$ 層中の In の組成比が多くなるほど発光波長を長くすることができるが、In の組成比が余り多くなると格子定数がバッファ層である GaN と大きく異なり、発光効率が低下するため、In の組成比 ($1-y$) は 0.2 が限度で、発光波長は 480 nm 程度より長くすることができない。

【0008】 そのため、青色発光 LED や緑色発光 LED の目的で 480 nm より長い波長の 490～520 nm 程度の光が求められるが、そのような波長の半導体発光素子がえられないという問題がある。また In の組成比を増やして発光波長を長くするばかり、格子不整合が顕著になり、組成比 0.2 でも活性層の厚さを厚くすることができず、発光量を増やせないという問題がある。

【0009】 本発明はこのような問題を解決し、In の混晶比にかかわらず発光波長の変化の幅が広い半導体発

光素子を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の半導体発光素子は、基板上に少なくともn型層およびp型層を含み発光部を有するチッ化ガリウム系化合物半導体層が積層されてなる半導体発光素子であって、前記少なくとも発光部のチッ化ガリウム系化合物半導体のチッ素の一部がリンおよび／またはヒ素と置換した化合物半導体からなっている。

【0011】ここに発光部とは、クラッド層に挟まれた活性層や、pn接合のLEDなどで、電子と正孔の結合により光を発生するpn接合近傍を意味する。

【0012】前記基板上に積層されたチッ化ガリウム系化合物半導体層がn型およびp型の両クラッド層と、該両クラッド層のあいだに挟まれ該両クラッド層の材料よりバンドギャップエネルギーが小さい材料からなる活性層とを有し、該活性層はチッ化ガリウム系化合物半導体のチッ素の一部がリンおよび／またはヒ素と置換した化合物半導体であってもよい。

【0013】前記活性層がチッ化ガリウム系化合物半導体のガリウムの一部がInと置換した化合物半導体であることが、発光波長を長くするうえで好ましい。

【0014】前記活性層にMg、Zn、Cd、Be、Ca、Mn、Si、Se、S、GeおよびTeよりなる群から選ばれた少なくとも1種のドーバントがドーピングされていることが、さらに発光波長を長くするうえで好ましい。

【0015】前記活性層にn型ドーバントとp型ドーバントとが同量添加されていることが、発光波長を制御できるため好ましい。

【0016】前記基板上に積層されたチッ化ガリウム系化合物半導体層がn型層およびp型層の接合層を有し、該n型層および／またはp型層はチッ化ガリウム系化合物半導体のチッ素の一部がリンおよび／またはヒ素と置換した化合物半導体であってもよい。

【0017】前記n型層およびp型層チッ化ガリウム系化合物半導体のガリウムの一部がインジウムと置換した化合物半導体であることが、発光波長を長くするうえで好ましい。

【0018】

【作用】本発明の半導体発光素子によれば、発光部、すなわちダブルヘテロ接合の発光素子であれば活性層、pn接合の発光素子であればn型層および／またはp型層をチッ化ガリウム系化合物半導体のNの一部をPおよび／またはAsと置換した化合物半導体としているため、PまたはAsはNよりガリウム化合物のエネルギーバンドが小さい原子であり、長い波長の光を発光する。

【0019】またNの一部がPまたはAsと置換した化合物半導体はGaの一部がInと置換した化合物半導体より格子定数の変化のわりに、エネルギーバンド幅の縮

(3)

特開平8-64870

4

小率が大きいため、GaNや $Al_xGa_{1-x}N$ などとの格子整合がとり易く発光部（活性層）の膜厚を厚くすることができ、発光量を増やすことができる。

【0020】さらに前記活性層にドーバントを添加することにより、異なる発光準位が結晶のエネルギーバンドの中にできるため、一層発光波長を長くすることができる。さらにドーバントの組合せにより発光波長に対する発光強度のスペクトルの半値幅を変えることができ、たとえばZnとSeをドーバントとして添加すると、個々のドーバントZn、Seの発光準位と異なる（ZnとSeの足し算ではなく）ZnSeとしての発光準位が定まり発光波長を変えることができる。

【0021】

【実施例】つぎに添付図面を参照しながら本発明の半導体発光素子を説明する。

【0022】図1は本発明の半導体発光素子の断面説明図、図2はその製造工程を示す図、図3は本発明の半導体発光素子の他の実施例の断面説明図である。

【0023】実施例1

図1において、1はサファイアなどからなる基板で、その上にn型GaNからなる低温バッファ層2が0.01~0.2 μm 程度、n型GaNからなる高温バッファ層3が2~5 μm 程度、n型 $Al_xGa_{1-x}N$ （ $0 \leq x < 1$ ）からなるn型クラッド層4を0.1~0.3 μm 程度、ノンドープの $GaN_{1-u}P_u$ （ $0 < u < 0.2$ ）からなる活性層5を0.05~0.1 μm 程度、p型 $Al_xGa_{1-x}N$ からなるp型クラッド層6を0.1~0.3 μm 程度およびp型GaNからなるキャップ層7が0.3~2 μm 程度順次積層されている。n型層にするにはSiやGeがドーピングされ、p型層にするにはMgまたはZnがドーピングされる。そして積層された化合物半導体層の少なくともキャップ層7、p型クラッド層6および活性層5の一部がエッチングにより除去されて露出したn型層である高温バッファ層3および積層された最表面のp型層であるキャップ層7にそれぞれn側電極9およびp側電極8が形成されている。

【0024】本発明では活性層5の化合物半導体を $GaN_{1-u}P_u$ にして、クラッド層4、6の材料よりバンドギャップエネルギーを小さくするだけでなく、Nの一部をPと置換した $GaN_{1-u}P_u$ にしたことに特徴がある。このPの割合は好ましくはuの値が0.01~0.1、さらに好ましくは0.02~0.05に選ばれる。Pの割合が多すぎると発光波長が長くなりすぎること、深い準位からの発光が大きくなることとなり、少なすぎると目標とする波長まで長くないからである。

【0025】Nの一部がPと置換されることによりエネルギーバンド幅が小さくなり、発光波長を長くすることができる。Pの組成比を多くする程発光波長を長くすることができるが、格子定数や、結晶としての膜質の理由から前述の範囲で選定され、発光波長として490~5

20 nmの発光をすることができる。

【0026】Nの一部をPと置換するのと同じ理由により、Pの代りにまたはPとともにAsをNの一部と置換しても同様に長波長の発光がえられる。Pの代りにAsを使用したばあい、Asの割合としては0.5～5原子%、さらに好ましくは1～3原子%に選定される。余り多すぎると発光波長が長くなりすぎること、深い準位からの発光が大きくなることとなり、少なすぎると目標とする波長がえられないからである。またPとAsの両元素をNの一部と置換するばあいにはPとAsの割合は各々前述の範囲内にすることが好ましい。

【0027】前述の実施例では活性層5として $GaN_{1-u}P_u$ の例で説明したが、Nの一部の置換のみならず、Gaの一部をInにより置換して、 $Ga_yIn_{1-y}N_{1-u}P_u$ ($0 < y \leq 1$, $0 < u < 0.2$)の組成の半導体としてもさらにバンドギャップエネルギーが小さくなり、また発光波長を長くすることができる。

【0028】さらに前述の実施例では活性層5としてノンドープの例で説明したが、Mg、Zn、Cd、Be、CaまたはMnなどの不純物をドーピングしてp型層にしたり、Si、Se、S、GeまたはTeなどの不純物をドーピングしてn型層にすることにより、エネルギーバンドギャップ中にその不純物特有のエネルギー準位ができこの準位を介しての発光再結合がおくるという理由で発光波長を長くすることができる。これらの不純物の中でも、とくにBe、Mn、Sc、Teなどが比較的深いレベルの準位ができるため発光波長を長くすることができて好ましい。さらに不純物として、たとえばZnとBe、MgとMn、SiとTeとZnなどのように、2種類以上の不純物を混入することにより、足し算以上の長波長発光に寄与する。これはある程度以上、原子濃度が増えたと、組み合わせた原子同士の相互作用によって準位ができるためである。

【0029】また、本発明によりチッ化ガリウム系化合物半導体のNの一部をPおよび/またはAsで置換して長波長化を達成しており、Inを添加するのと同様の効果がえられるが、PやAsを添加する方がInを添加するよりも格子整合がなされるため、活性層の膜厚を厚くすることができ、発光効率の増大に寄与する。

【0030】さらに前記実施例では活性層5以外のバッファ層2、3やキャップ層7をGaNで、クラッド層4、6を $Al_xGa_{1-x}N$ の例で説明したが、クラッド層4、6のバンドギャップエネルギーが活性層のそれより大きくなれば他の組成でもよく、バッファ層2、3などもGaN以外の他の組成のチッ化ガリウム系化合物半導体でもよい。

【0031】つぎに図2を参照しながら、図1のLEDの製法について説明する。

【0032】図2(a)に示されるように、サファイアなどからなる基板1に、MOCVD法によりキャリアガ

ス H_2 とともに有機金属化合物ガスであるトリメチルガリウム(以下、TMGという)、 NH_3 およびドーパントとしての SiH_4 、 GeH_4 、 TeH_4 などを供給し、400～700℃でn型GaN層などのチッ化ガリウム系半導体層からなる低温バッファ層2および700～1200℃で高温バッファ層3をそれぞれ0.01～0.2 μm 、2～5 μm 程度ずつ成長する。

【0033】ついで前述のガスにさらにトリメチルアルミニウム(以下、TMAという)を加え、n型ドーパントのSi、Ge、Teなどを含有したn型クラッド層4を0.1～0.3 μm 程度形成する。

【0034】つぎに前述の原料ガスTMAに代えてターシャリブチルホスフィン(以下、TBPという)を導入し、バンドギャップエネルギーがクラッド層4のそれより小さくなる材料、たとえば $GaN_{1-u}P_u$ からなる発光部である活性層5を0.05～0.1 μm 程度形成する。活性層を変化させることで、発光波長 λ は495～520 nmまで変化できるようになった。

【0035】さらに、n型クラッド層4の形成に用いたガスと同じ原料のガスで不純物原料ガスを SiH_4 に代えてp型不純物としてのMgまたはZnをビスクロペンタジエニルマグネシウム(以下、 Cp_2Mg という)またはジメチル亜鉛(以下、DMZnという)として反応管に導入し、p型クラッド層6であるp型 $Al_xGa_{1-x}N$ 層を気相成長させる。

【0036】ついでキャップ層7形成のため、前述のバッファ層3と同様のガスで不純物原料ガスとして Cp_2Mg またはDMZnを供給してp型のGaN層を0.3～1 μm 程度の厚さに成長させる。キャップ層7は電極と半導体層との接触抵抗を減少させるためのものである。

【0037】そののち図2(b)に示されるように、 SiO_2 などの保護膜10を半導体層の成長層表面全面に設け、400～800℃、20～60分間程度のアニールを行い、p型クラッド層6およびキャップ層7の活性化を図る。

【0038】アニールが完了すると、温度を室温まで下げて、保護膜10をウエットエッチングすることにより除去する。

【0039】ついで、n側の電極を形成するため、レジストを塗布してパターニングを行い、図2(c)に示されるように保護膜10の除去されたチッ化ガリウム系化合物半導体層の表面のレジストの一部をドライエッチングにより除去し、n型GaN層であるバッファ層3を露出させる。ついで積層された化合物半導体層の表面でp型層に電気的に接続されるAuなどの金属膜からなるp側電極8を、露出した高温バッファ層3表面でn型層に電気的に接続されるAlなどの金属膜からなるn側電極9をそれぞれスパッタリングなどにより形成する(図2(d)参照)。

7

【0040】つぎに、各チップにダイシングして、LEDチップが形成される。

【0041】前述の活性層5を成長する際に $GaN_{1-v}As_v$ ($0 < v < 1$)を成長するばあいは前述のTBPに代えてターシャリブチルアルシン(以下、TBAという)のガスを導入することにより、 $Ga_yIn_{1-y}N_{1-u}P_u$ ($0 < y < 1$, $0 < u < 1$)を成長するばあいは前述の原料ガスにさらにTMIを導入することにより、 $Ga_yIn_{1-y}N_{1-v}As_v$ ($0 < y < 1$, $0 < v < 1$)を成長するばあいは前記 $GaN_{1-v}As_v$ の原料ガスにTMIを導入することによりえられる。

【0042】また活性層5に不純物をドーピングするばあいは、前述の活性層5の成長のための原料ガスにさらに不純物の原料ガスを導入することによりえられる。

【0043】実施例2

図3は本発明の半導体発光素子の第2の実施例の断面説明図である。本実施例は前記実施例1のダブルヘテロ接合に代えてホモpn接合のLEDとしたものでチツ化ガリウム系化合物半導体層の成長法や組成の変化は前述の実施例1と同様である。

【0044】図3において、サファイア(Al_2O_3 単結晶)基板11上に、たとえばn型のGaNなどからなる低温バッファ層12が400~700℃の低温で、0.01~0.2 μm 程度に形成され、その上に700~1200℃の高温でSiなどをドーピングしたn型の $GaN_{1-u}P_u$ などからなるn型層13が形成され、さらにその上にMgなどをドーピングしたp型の $GaN_{1-u}P_u$ などからなるp型層14が形成されて $GaN_{1-u}P_u$ 層からなるホモpn接合が形成されている。p型層14上には、Au、Alなどからなるp側電極15が設けられ、p型層14の一部がエッチング除去されて露出したn型層13にn側電極16が設けられてpn接合のLEDが形成されている。

【0045】本実施例においても $GaN_{1-u}P_u$ の代りに $GaN_{1-v}As_v$ 、 $Ga_yIn_{1-y}N_{1-u}P_u$ 、Ga

8

$yIn_{1-y}N_{1-v}As_v$ などの他の組成の化合物半導体層を使用することができる。要は発光層として寄与する半導体層のチツ化ガリウム系半導体のNの一部をPおよび/またはAsで置換した組成とすることにより長い波長の発光をする半導体発光素子がえられる。

【0046】また、前記各実施例ではLEDで説明したがLEDのほかに半導体レーザなど種々の半導体発光素子についても本発明を適用できる。

【0047】

【発明の効果】本発明の半導体発光素子によれば、チツ化ガリウム系化合物半導体からなる半導体発光素子の発光層にPやAsを加えることにより発光波長の幅の広い発光素子をうることができ、製品価値の高い発光素子をうることができる。また、Inを添加するばあいに比べて格子不整が小さいので、発光層の膜厚を大きくすることができ発光効率を増大することが可能になり、輝度も大きくなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の半導体発光素子の一実施例であるLEDの断面説明図である。

【図2】図1のLEDの製造工程を示す図である。

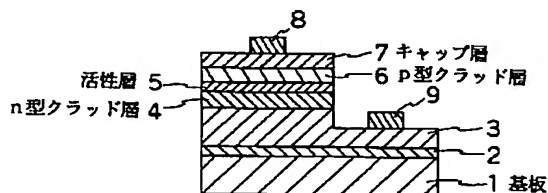
【図3】本発明の半導体発光素子の他の実施例であるLEDの断面説明図である。

【図4】従来の半導体発光素子の一例を示す断面説明図である。

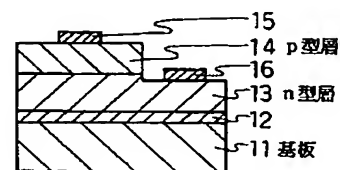
【符号の説明】

- 1 基板
- 4 n型クラッド層
- 5 活性層
- 6 p型クラッド層
- 7 キャップ層
- 8
- 9
- 11 基板
- 13 n型層
- 14 p型層
- 15
- 16

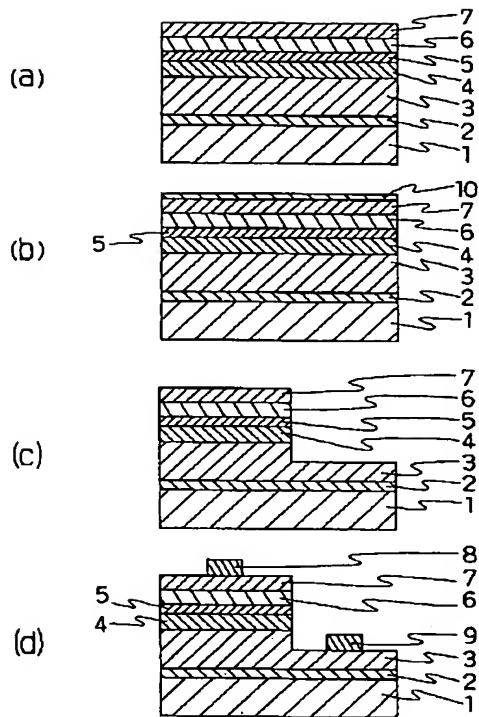
【図1】



【図3】



【図 2】



- | | |
|-----------|-----------|
| 1 基板 | 6 p型クラッド層 |
| 4 n型クラッド層 | 7 キャップ層 |
| 5 活性層 | |

【図 4】

